



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09278488 A**(43) Date of publication of application: **28.10.97**

(51) Int. Cl.

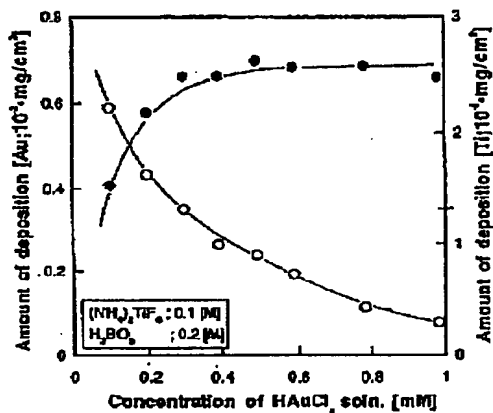
**C03C 17/25
G02F 1/35**(21) Application number: **08091359**(22) Date of filing: **12.04.96**(71) Applicant: **NIPPON SHEET GLASS CO LTD**(72) Inventor:
**DEKI SHIGETO
YANAGIMOTO HIROSHI
AOI YOSHIJI
KAJINAMI AKIHIKO**(54) **PRODUCTION OF OXIDE COATING FILM WITH
NOBLE METAL DISPERSED**

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a producing method of a fine noble metal particle dispersing material capable of efficiently producing a coating film, in which a fine noble metal particle such as gold is dispersed, and particularly preferable in the view point of the dispersion of the high concentration of fine noble metal particle and the control of the fine particle diameter.

SOLUTION: The oxide coating film, in which the fine noble metal particle is dispersed, is produced by the producing method including a 1st process for forming a metal oxide coating film containing the noble metal in the surface of a base material by bringing treating solution containing a compound containing the noble metal and supersaturated with the metal oxide into contact with the base material such as a plate glass and a 2nd process for reducing the noble metal in the metal oxide coating film by heating, the irradiation of ultraviolet ray or the like to deposit the fine particle.



DERWENT-ACC-NO: 1998-014537

DERWENT-WEEK: 199802

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Manufacture of oxide coating film including noble metal
fine particles - by reacting processing liquid including
noble metal containing compound and metallic oxide with
base, for nonlinear optical element

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SHEET GLASS CO LTD[NIPG]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0091359 (April 12, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09278488 A	October 28, 1997	N/A	009	C03C 017/25

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 09278488A	N/A	1996JP-0091359	April 12, 1996

INT-CL (IPC): C03C017/25, G02F001/35

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09278488A

BASIC-ABSTRACT:

A processing liquid including a noble metal-contained cpd, and including metallic oxide in supersaturation condition, and a base are brought into contact with each other to form the metallic oxide coating film including the noble metal, on the base surface, and the noble metal is reduced to be precipitated as the fine particles.

USE - Effectively used in coloured material and non-linear optical elements.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/10

TITLE-TERMS: MANUFACTURE OXIDE COATING FILM NOBLE METAL FINE
PARTICLE REACT

PROCESS LIQUID NOBLE METAL CONTAIN COMPOUND METALLIC OXIDE
BASE
NONLINEAR OPTICAL ELEMENT

DERWENT-CLASS: L01 L03 P81 V07

CPI-CODES: L01-L04; L03-G02;

EPI-CODES: V07-K10B1;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-005305

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-011676

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278488

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/25			C 0 3 C 17/25	A
G 0 2 F 1/35	5 0 5		G 0 2 F 1/35	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願平8-91359

(22) 出願日 平成8年(1996)4月12日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年3月13日
 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第70春季年会講演予稿集▲I▼」に発表

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 出来 成人

兵庫県神戸市東灘区住吉台41-1-807

(72) 発明者 柳本 博

大阪府東大阪市本町2-22

(72) 発明者 青井 芳史

奈良県大和郡山市千日町10-16

(72) 発明者 梶並 昭彦

兵庫県神戸市東灘区向洋町中1丁目4-124-414

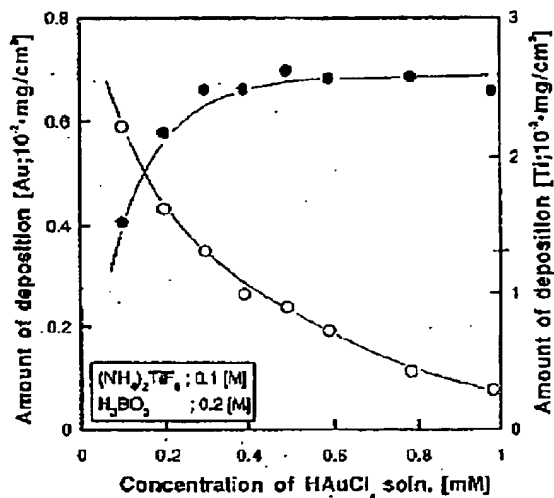
(74) 代理人 弁理士 大野 精市 (外1名)

(54) 【発明の名称】 貴金属微粒子を分散した酸化物被膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金などの貴金属微粒子を分散させた被膜を効率的に製造しうる方法を提供する。特に、高濃度の貴金属微粒子の分散および微粒子粒径の制御の観点からも好ましい貴金属微粒子分散材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 貴金属を含む化合物を含有し、金属酸化物が過飽和状態にある処理液と、ガラス板等の基材とを接触させて、基材の表面に貴金属を含む金属酸化物被膜を形成する第1の工程と、この金属酸化物被膜中の貴金属を加熱、紫外線照射等により還元して微粒子として析出させる第2の工程とを含む製造方法により貴金属微粒子を分散した酸化物被膜を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 貴金属を含む化合物を含有し、金属酸化物が過飽和状態にある処理液と、基材とを接触させることにより、この基材の表面に前記貴金属を含む金属酸化物被膜を形成する第1の工程と、

この金属酸化物被膜中の貴金属を還元して微粒子として析出させる第2の工程とを含むことを特徴とする貴金属微粒子を分散した酸化物被膜の製造方法。

【請求項2】 第2の工程が前記金属酸化物被膜に紫外線を照射する工程であることを特徴とする請求項1に記載の貴金属微粒子を分散した酸化物被膜の製造方法。

【請求項3】 第2の工程が前記金属酸化物被膜を加熱する工程であることを特徴とする請求項1に記載の貴金属微粒子を分散した酸化物被膜の製造方法。

【請求項4】 前記金属酸化物被膜をこの被膜が結晶化する温度で加熱することにより、貴金属を還元して微粒子として析出させるとともに、被膜を結晶化させることを特徴とする請求項3に記載の貴金属微粒子を分散した酸化物被膜の製造方法。

【請求項5】 前記金属酸化物被膜を約200℃～約600℃で加熱することにより、貴金属微粒子の平均粒径を1nm～10nmとすることを特徴とする請求項3または4に記載の貴金属微粒子を分散した酸化物被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、貴金属微粒子の表面プラズモンによる発色を利用した着色材料や非線形光学素子等として利用できる貴金属微粒子を分散した酸化物被膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属微粒子の表面プラズモンによる発色は耐熱性、耐候性に優れており、従来からガラスや陶器の着色に利用されてきた。一方、金属や半導体の微粒子は、これら微粒子が有する大きな非線形光学効果を利用した超高速の光スイッチや光論理素子等機能性材料としての応用が期待されている。このような微粒子に特有の性質を有効に利用するためには、各々の微粒子が凝集しないで独立していなければならず、そのためには微粒子をガラス等のマトリックス中に分散固定することが必要となる。

【0003】これら微粒子を分散した材料の製造方法としては、熔融急冷法、スパッタリング法、ゾルーゲル法、イオンプレーティング法等を応用した方法が知られている。例えば、熔融急冷法によりガラス中に微粒子を分散させる場合には、微粒子原料をガラス原料とともに熔融した後に急冷することにより、微粒子の原料となる元素が均一に分散したガラスを作製し、その後にこのガラスを適当な温度で熱処理することによって微粒子をガラス中に析出させる。また、特開平6-191896号

には、金属微粒子を熱処理により析出させた金微粒子-チタニア-シリカ系被膜の製造方法が開示されている。

【0004】一方、二酸化珪素、酸化チタン等の酸化物被膜を形成する方法として、液相から過飽和状態にある金属酸化物を析出させるいわゆる液相析出法が知られている（例えば、特公昭63-65620号、特公平7-35268号）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記着色ガラスまたは非線形光学素子は、用途によって程度の差はあるが、一定濃度以上の貴金属微粒子を含有する必要があるが、また、含まれる貴金属微粒子の粒径は制御されていることが好ましい。しかし、従来、一般的に知られている製造方法では、これら要請に対応しようとする操作が煩雑になり、所望の粒径、濃度の微粒子を分散した材料を必ずしも効率的に製造することができなかった。

【0006】本発明は、貴金属微粒子を分散させた材料を効率的に製造する方法を提供することを目的とする。また、本発明は、高濃度の貴金属微粒子の分散および微粒子粒径の制御の観点からも好ましい貴金属微粒子分散材料の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、いわゆる液相析出法の特徴に着目し、この方法を応用することにより本発明を完成するに至った。すなわち、本発明に係る貴金属微粒子含有酸化物被膜の製造方法は、貴金属を含む化合物を含有し、金属酸化物が過飽和状態にある処理液と、基材とを接触させることにより、この基材の表面に前記貴金属を含む金属酸化物被膜を形成する第1の工程と、この金属酸化物被膜中の貴金属を還元して微粒子として析出させる第2の工程とを含むことを特徴とする。

【0008】この第2の工程は、例示すれば、第1の工程で製造した金属酸化物被膜に紫外線を照射する工程であり、また、別に例示すれば、第1の工程で製造した金属酸化物被膜を加熱する工程である。

【0009】第2の工程を加熱する工程により実施する場合には、この加熱を、金属酸化物被膜が結晶化する温度で実施することにより、貴金属を還元して微粒子として析出させるとともに、被膜を結晶化させることとしてもよく、また、この加熱温度を約200℃～約600℃とすることにより、貴金属微粒子の平均粒径を1nm～10nmとすることとしてもよい。

【0010】

【発明の実施の形態】金属酸化物としては、いわゆる液相析出法により形成できるものであれば特に制限はなく、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケルおよび酸化銅ならびにこれらの複合酸化物等を用いることができる。

金属酸化物には、適宜他の元素をドーブしてもよい。

【0011】処理液としては、例えば、金属酸化物として二酸化珪素を用いる場合には、酸化珪素が過飽和状態となった珪弗化水素酸溶液等を用いることができる。また、金属酸化物として酸化チタンを用いる場合には、酸化チタンが過飽和状態となった $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 溶液等を用いることができる。このような過飽和状態の処理溶液は、金属酸化物が略飽和状態となった処理液の温度を調整することにより、この金属酸化物の溶解度を減少させて過飽和状態に至らせてもよく、略飽和状態の処理液に珪弗化水素酸等の分解を促進する H_3BO_3 、 Al 等を添加することにより、金属酸化物量を増大させて過飽和状態に至らせてもよい。また、水を加えること等他の手段により、またはこれら各手段を併用して過飽和状態に至らせてもよい。

【0012】貴金属元素としては、金(Au)、銀(Ag)、白金族(Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)等を使用することができる。本発明では、基本的には、これらの貴金属元素は、種々の化合物として処理液に添加、溶解させておく。化合物としては、塩化金酸、塩化金酸ナトリウム、塩化金酸カリウム、硝酸銀、硫酸銀、塩化白金酸、塩化白金酸ナトリウム、塩化白金酸カリウム、塩化パラジウム等が例示できる。尚、貴金属元素を含む化合物を処理液に添加するタイミングは特に限定されない。すなわち、あらかじめ処理液を調合する際に添加してもよく、液相析出を行う直前ないし析出開始後に添加してもよい。

【0013】貴金属元素は、通常、本発明の第1工程後にはイオンの状態で被膜中に存在する。本発明では、第2工程により、この貴金属イオンを還元して微粒子とし、酸化物被膜中に分散させる。この還元工程である第2工程としては、上述のように、被膜の加熱、焼成および紫外光の照射が例示できる。

【0014】被膜を加熱する場合の条件は、金属酸化物の種類、成膜条件、貴金属の種類、貴金属元素を含む化合物の種類等によって異なるが、概ね 200°C 以上であれば貴金属微粒子の分散された状態が得られる。もっとも、被膜の加熱温度によって得られる金属微粒子の粒径が異なるので、用途に応じて好ましい粒径が得られる加熱温度を適宜選択することが好ましい。一般に、温度が高いほど粒径は大きくなる。本発明者は、加熱温度を $200^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ とした場合に平均粒径が $1\text{nm}\sim 10\text{nm}$ の金微粒子が得られ、特に、加熱温度を 500°C 以下とした場合には平均粒径が $1\text{nm}\sim 5\text{nm}$ の金微粒子が得られることを見出した。

【0015】また、本発明においては、被膜の加熱により、微粒子の析出とともに、この被膜自体の状態を調整することもできる。すなわち、本発明の第1工程では、金属酸化物被膜は、通常、非晶質状態の被膜として形成されるが、加熱温度をこの金属酸化物被膜が結晶化する

温度で加熱することにより、貴金属微粒子の析出とともに、被膜を結晶化することも可能である。本発明者は、金属酸化物被膜として酸化チタンを用いた場合に、約 400°C 以上の加熱により、酸化チタンが結晶化することを確認した。一方、紫外線の照射により微粒子の析出を行う場合には、金属被膜を結晶化させずに非晶質状態に保持することが可能であるので、本発明では、用途等に応じて、適宜、微粒子の析出方法を選択することが好ましい。

【0016】また、紫外光照射を採用する場合には、あらかじめマスクングにより紫外光の照射部と非照射部を区別することによって、パターンニングすることが可能となる。このパターンニングは、微粒子分散被膜を装飾用途(例えば装飾用ガラス)に用いる場合には、特に有効な手法である。

【0017】本発明により製造される金属酸化物被膜に分散される貴金属微粒子の量は、基本的には、処理液に溶解する貴金属元素を含む化合物の量に依存するので、この化合物の量は、目的とする特性に応じて調整することが好ましい。本発明では、処理液中的上記化合物の量を調整するだけで、高濃度に至るまでの所望の濃度の貴金属を容易に被膜中に取り込むことができる。

【0018】本発明により製造された貴金属微粒子が分散された酸化物薄膜は、着色ガラス、非線形光学素子のみならず、鉛蓄電池集電体の劣化防止膜等としても利用可能であり、広範な用途を有する。

【0019】

【実施例】次に、本発明を具体的な実施例により詳細に説明する。

(実施例1) 0.10mol/l の濃度のフッ化チタン酸アンモニウム水溶液を調合し、これに塩化金酸を $0.10\sim 1.00\text{mmol/l}$ の範囲で溶解させて処理液とした。次に、この処理液に 0.20mol/l のほう酸を溶解させた。なお、これらの操作は 30°C に保温し、充分に攪拌しながら行った。調合後すぐに、この溶液に、 $50\text{mm}\times 25\text{mm}\times$ 厚さ 1.1mm の予め洗浄、乾燥したソーダライムシリカガラスを基板として18時間浸漬した。その後、ガラス基板を取り出し、洗浄、乾燥を行った。得られた試料には、透明な干渉色を示す薄膜が観察され、 TiO_2 薄膜が形成されたものと判断された。

【0020】得られた試料を希塩酸水溶液中に一昼夜浸漬し、得られた溶液をICP発光分析装置(誘導結合高周波プラズマ発光分析装置)にて定量分析することにより、被膜中に含有されたTiおよびAu元素の量を見積もった。その結果を図1に示す。また、図1に示した結果から、被膜中のAu/Ti元素比に換算した結果を図2に示す。これらの結果より、処理液に塩化金酸を溶解することにより、酸化チタン膜中に金が含まれることが確認できた。また、塩化金酸の溶解量が増えるに従って

て、金のチタンに対する含有比率は増大すること、特に、塩化金酸の濃度が0.7ミリモル/リットル以上となると、被膜中の金属に占める金の割合が顕著に増加することが確認された。

【0021】(実施例2)実施例1において、塩化金酸の溶解量を0.29ミリモル/リットルとして被膜形成を行った。ただし、塩化金酸の溶解を実施例1と同様にあらかじめ処理液調合と同時にに行った場合と、酸化チタン被膜の形成開始後20時間経過した後に行った場合の2通りとした。また、ソーダライムガラス基板は、い

ずれの場合も塩化金酸を溶解した時点で、それぞれ20枚ずつ浸漬しておき、その後任意の時間経過後に1枚ずつ取り出し、洗浄、乾燥を行い、試料とした。得られた試料を実施例1と同様に分析した結果を、図3に示す。これらの結果より、液相析出法における処理液の状態にかかわらず、塩化金酸を溶解した直後から酸化物被膜中に金が含有されることが確認された。

【0022】(実施例3)実施例1において、塩化金酸の溶解量が0.29ミリモル/リットルの場合の試料を、100℃、200℃、300℃、400℃、500℃および600℃の各温度で加熱処理を行った。その結果、200℃以上で加熱処理した試料すべてが透明から紫色に変色した。これらの試料について、以下の分析を実施した。

【0023】まず、加熱処理を実施していない試料と600℃で加熱処理した試料に関して、被膜をESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)により分析を行った。AuについてのESCA分析の結果を図4に示す。この結果から、加熱処理を行っていない場合の4f7/2のピーク位置は86.1eVであることからAu⁺に同定された。すなわち、加熱処理を実施していない場合の金は、原子もしくは粒子としては存在しておらず一価のイオンとして存在しているため、透明であったと考えられる。一方、加熱処理後の被膜の結果から、4f7/2のピーク位置は83.8eVであることから、金属のAuと同定された。よって、加熱処理によって金はイオン状態から金属状態に変化したことが確認された。

【0024】(実施例4)実施例3における100℃での加熱処理を除くすべての試料について、被膜のX線回折パターンを測定した。その結果を図5に示す。この結果より、加熱処理した試料すべてにおいて、金属のAuに関するピークが観測された。よって、本実施例で得られた試料は、少なくとも200℃以上の温度で加熱処理を行えば、Auが金属の状態となることが確認された。また、酸化チタンに関しては、400℃以上でアナターゼに同定されるピークが検出され、加熱処理温度と共にピーク幅が狭くなることから結晶子が増大することが認められた。

【0025】(実施例5)実施例3における加熱処理後

の各試料のTEM (透過型電子顕微鏡)像を観察した。その結果、いずれも数nmから数十nmのAuの微粒子が確認された。これより得られたAu微粒子の粒径分布を図6に示す。図6より、500℃までの温度で加熱処理した試料ではAuが単分散しており、平均粒径は5nm以下であった。また、600℃で加熱処理した試料においては、Auは多分散であったが、最大粒径は20nm程度であって微粒子状態として安定であることがわかった。200℃以上で金微粒子は微粒子として析出するので、加熱温度を200℃~600℃とした場合には平均粒径が1nm~10nm程度の金微粒子が得られ、特に、加熱温度を500℃以下とした場合には平均粒径が1nm~5nm程度の金微粒子が得られることがわかる。また、実施例3の各試料の350nm~800nmの波長域における吸光係数の結果を図7に示す。これより200℃以上の温度で加熱処理した試料すべてにおいて、プラズモン共鳴吸収が確認され、また、吸収ピーク位置は加熱温度と共に550nmから640nmにシフトしていくことがわかった。すなわち、本実施例では、加熱温度を600℃以下とすることにより、プラズモン共鳴吸収ピーク位置を550nm~640nmの範囲に制御可能である。

【0026】(実施例6)実施例1において、塩化金酸の溶解量が0.29ミリモル/リットルの場合の試料を用い、試料の中央部の被膜表面上に10mm×10mmの範囲でマスキングテープを張り付け、100Wの水銀ランプを用いて被膜側から紫外光を1時間照射した。その後、マスキングテープを剥離した。その結果、マスキングテープにて紫外光が照射されなかった部分は外観上変化が生じなかったが、その他の部分は紫色に変色した。

【0027】次に、被膜のX線回折パターンを測定した。この結果より、紫外線を照射しなかった部分では、Auに起因するピークは認められなかったが、紫外線を照射した部分では、金属のAuに起因するピークが認められた。また、酸化チタンに関しては、いずれも明確なピークは認められなかった。

【0028】(実施例7)重フッ化アンモニウム水溶液にオキシ水酸化鉄を溶解し、FeOOH換算で0.01モル/リットルの濃度に調節したものを処理液とした。ここに、実施例1と同様に被膜の形成を実施した。ただし、塩化金酸の濃度は0.05~0.45ミリモル/リットルの範囲で溶解した。得られた試料は、いずれも透明なオレンジ色を呈し、β-FeOOH薄膜と判断されるものであった。得られた被膜の組成分析結果を図8および図9に示す。これより、処理液に塩化金酸を溶解することにより、β-FeOOH薄膜中に金が含有されることが確認できた。また、塩化金酸の溶解量が増えるに従って、金の鉄に対する含有比率が増大することが確認された。

【0029】(実施例8)実施例7において、塩化金酸の溶解量が0.29ミリモル/リットルの場合の試料を、300℃、400℃、500℃、600℃の各温度で加熱処理を行った。その結果、加熱処理した試料すべてがオレンジ色から焦げ茶色に変色した。

【0030】これらの試料に対して、被膜のX線回折パターンを測定した。結果を図10に示す各資料について、加熱処理した試料については、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に起因するピークおよび金属のAuに起因するピークが観測された。次に、600℃にて加熱処理した試料について、

TEM像を観察した。その結果、実施例5と同様に、粒

径が数nmから数十nmのAuの微粒子が確認された。

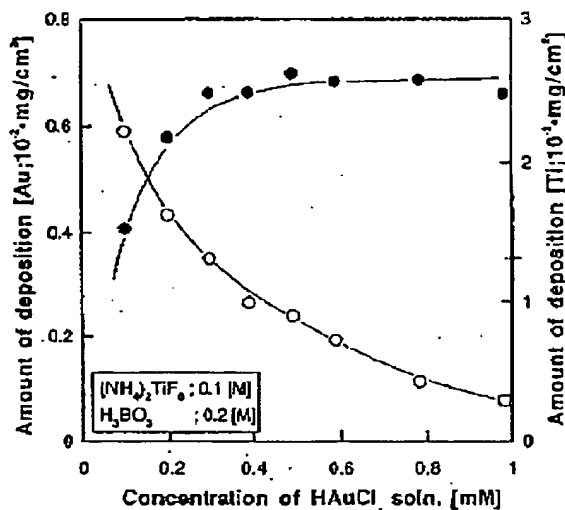
【0031】

【発明の効果】本発明では、いわゆる液相析出法により、貴金属微粒子含有被膜を製造しているの、効率的に、被膜を形成する工程を実施しうるとともに、この工程により製造した被膜から貴金属微粒子を析出させているので、貴金属微粒子の濃度と粒径を簡便かつ容易に制御することができる。すなわち、本発明は、いわゆる液相析出法が、二酸化珪素、酸化チタン等酸化物被膜の形成に好適であることを利用するに止まらず、この析出法により形成した被膜が各種用途に応じた微粒子分散材料の設計に必要な濃度、粒径コントロールに好適であることを見出して為されたものであり、所定の濃度、粒径の貴金属分散金属酸化物被膜を効率的に製造しうものである。また、本発明によれば、高価な貴金属を効率的に膜に取り込むことが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1により製造した金微粒子分散酸化チ

【図1】



タン被膜中の金属(金およびチタン)の濃度と塩化金酸濃度との関係を示す図である。

【図2】 実施例1により製造した金微粒子分散酸化チタン被膜中の金属濃度比(金/チタン)と塩化金酸濃度との関係を示す図である。

【図3】 実施例2により製造した金微粒子分散酸化チタン被膜中の金濃度と反応時間(析出開始後からの時間)との関係を示す図である。

【図4】 実施例3により製造した金微粒子分散酸化チタン被膜の金についてESCAにより測定した結果を示す図である。

【図5】 実施例3により製造した金微粒子分散酸化チタン被膜について測定したX線回折パターンを示す図である。

【図6】 実施例3により製造した金微粒子分散酸化チタン被膜についてTEMにより観察した金微粒子の粒径分布を示す図である。

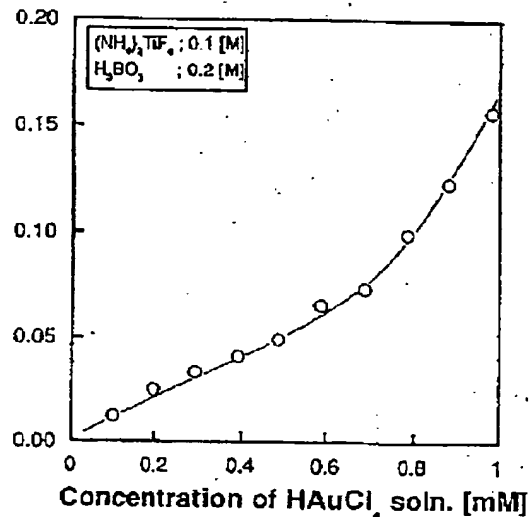
【図7】 実施例3により製造した金微粒子分散酸化チタン被膜について350nm~800nmの波長域における吸光係数の測定結果を示す図である。

【図8】 実施例7により製造した金微粒子分散 $\beta\text{-FeOOH}$ 被膜中の金属(金および鉄)の濃度と塩化金酸濃度との関係を示す図である。

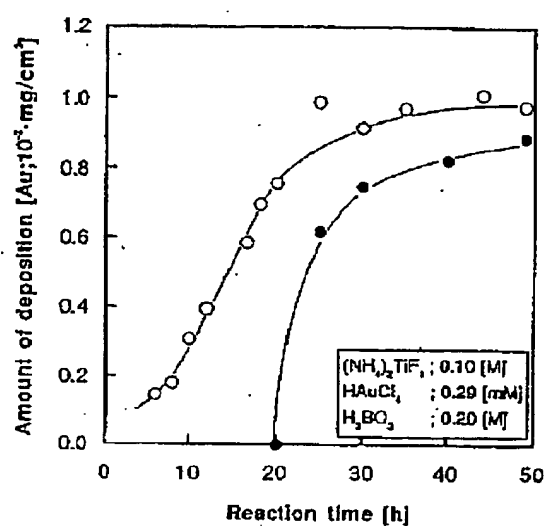
【図9】 実施例7により製造した金微粒子分散酸化チタン被膜中の金属濃度比(金/鉄)と塩化金酸濃度との関係を示す図である。

【図10】 実施例7により製造した金微粒子分散 $\beta\text{-FeOOH}$ 被膜について測定したX線回折パターンを示す図である。

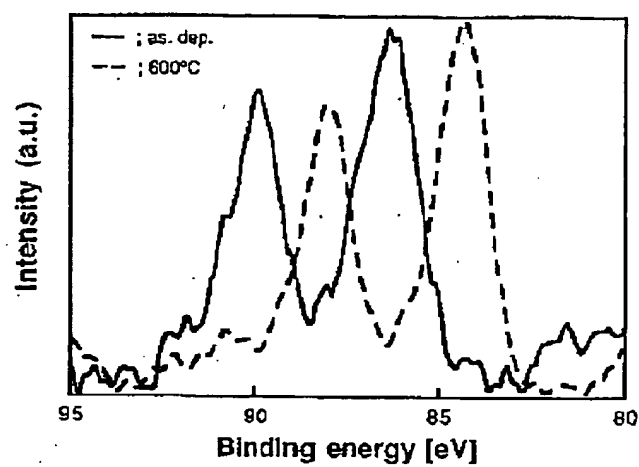
【図2】



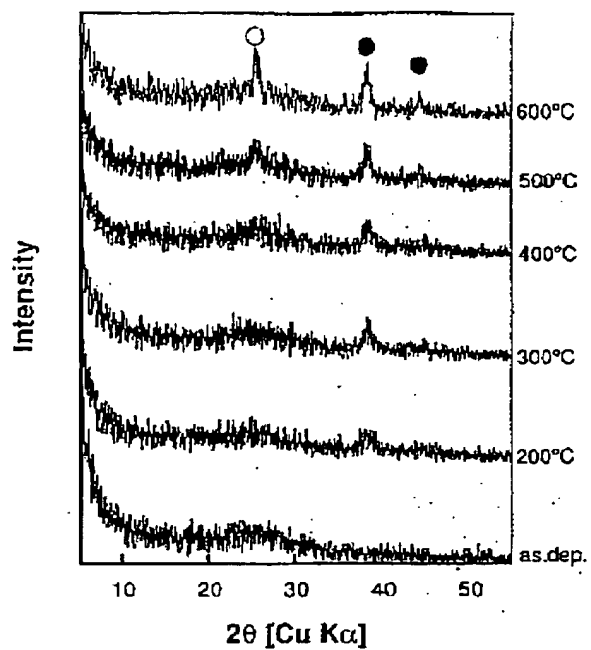
【図3】



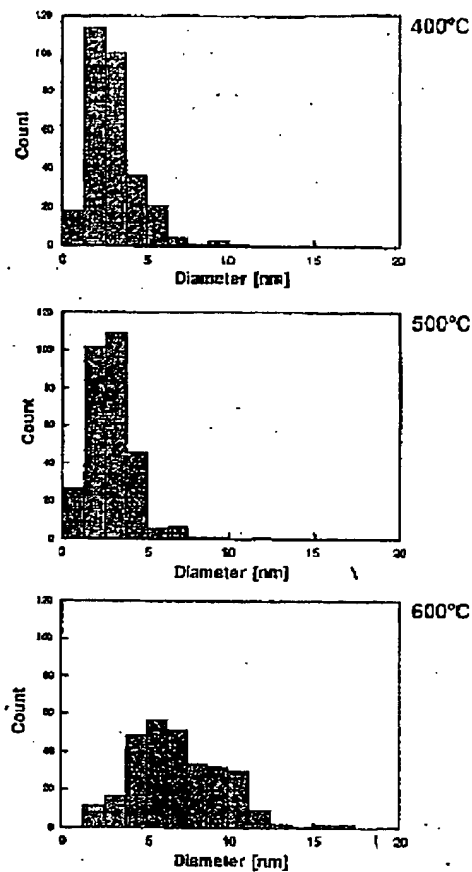
【図4】



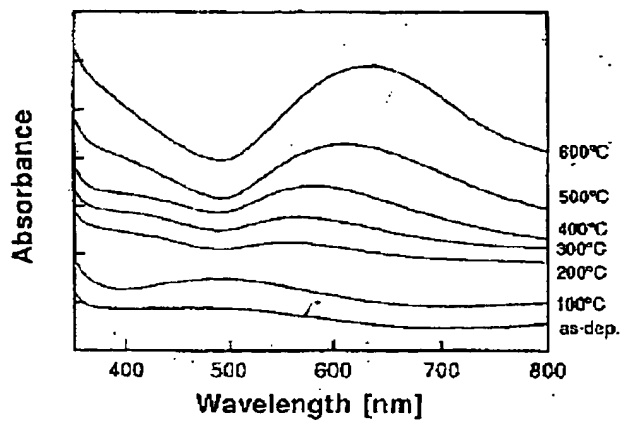
【図5】



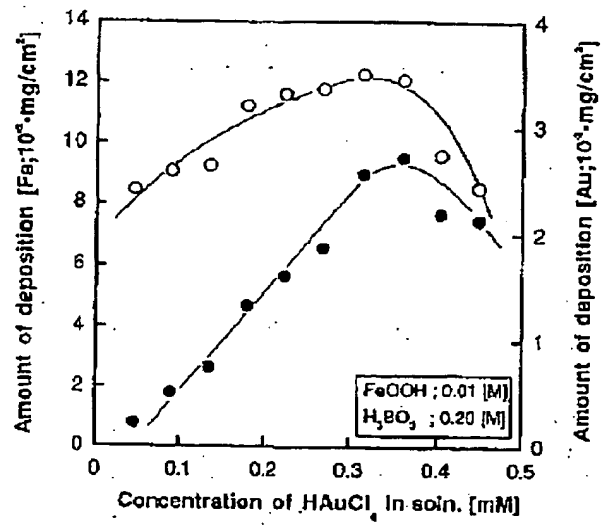
【図6】



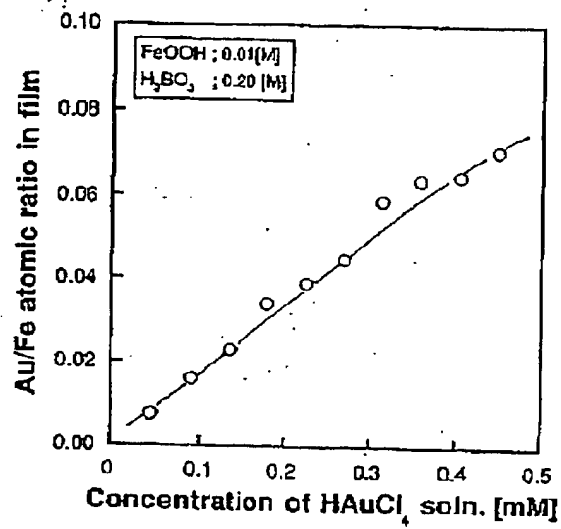
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

